

## ⑫ 公表特許公報(A)

昭62-500404

⑬ 公表 昭和62年(1987)2月19日

⑭ Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	審査請求	未請求	予備審査請求	未請求	部門(区分)	6(2)
G 03 C 5/00	3 3 1	7267-2H						
1/68	3 1 1	7267-2H						
G 03 F 7/00		E-7124-2H						

(全 8 頁)

⑮ 発明の名称 硬化、放射線感受性重合可能樹脂の後処理

⑯ 特 願 昭60-504365

⑰ 出 願 昭60(1985)9月26日

⑱ 翻訳文提出日 昭61(1986)6月3日

⑲ 国際出願 PCT/US85/01860

⑳ 国際公開番号 WO86/02177

㉑ 国際公開日 昭61(1986)4月10日

優先権主張 ㉒ 1984年10月5日㉓ 米国(US)㉔ 658315

⑳ 発 明 者 アダムス、ウィリアム アール アメリカ合衆国 06798 コネチカット州、ウッドベリイ、オール  
ド タウン ファーム ロード 75㉕ 出 願 人 マックダーミッド、インコーポ アメリカ合衆国 06708 コネチカット州、ウォーターベリイ、ブ  
レーテッド ルックサイド ロード 50

㉖ 代 理 人 弁理士 浅村 皓 外2名

㉗ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), FR(広域特許), GB(広域特許), IT  
(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許)

## 請 求 の 範 囲

1. 硬化放射線感受性重合可能樹脂組成物の表面から粘着性を除去する方法において、前記組成物を、水分散性重合可能エチレン系不飽和単量体を含む溶液に浸漬し、次いで前記溶液に浸漬している間に前記組成物を化学線に暴露することを特徴とする、硬化放射線感受性重合可能樹脂組成物の表面から粘着性を除去する方法。

2. 前記水溶液が光開始剤をも含有する、請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 前記水溶液が、アミンをも含む、請求の範囲第1項に記載の方法。

4. 前記水溶液が界面活性剤をも含む、請求の範囲第1項に記載の方法。

5. 前記水分散性エチレン系不飽和単量体がアクリル酸およびメタクリル酸およびこれらの塩、アミドおよびエステルからなる群から選ばれた少なくとも1種の構成員を含む、請求の範囲第1項に記載の方法。

6. 前記水分散性エチレン系不飽和単量体がアクリル酸である、請求の範囲第5項に記載の方法。

7. 前記光開始剤が、2-フェニル-2, 2-ジメトキシ-アセトフェノン、2-フェニル-2, 2-ジエトキシ-アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-ド

デシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-エチルアントラキノン、フェニルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1, 2-ベンゾ-アントラキノン、 $\alpha$ -メチロールベンゼインおよび塩化(4-ベンジルペンシル)トリメチルアンモニウムからなる群から選ばれた、請求の範囲第2項に記載の方法。

8. 前記光開始剤が、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンである、請求の範囲第7項に記載の方法。

9. 前記化学線が、約300nm〜約400nmの範囲内の波長の光を発生する源から誘導された、請求の範囲第1項に記載の方法。

10. 前記硬化放射線感受性樹脂組成物が、光重合可能樹脂から製作されたレリーフ印刷版である、請求の範囲第1項に記載の方法。

11. 水分散性重合可能単量体が約1重量%〜約15重量%の範囲内の量で前記水溶液中に存在する、請求の範囲第1項に記載の方法。

12. 前記単量体が、約2重量%〜約5重量%の範囲内の量で存在する、請求の範囲第11項に記載の方法。

13. 光開始剤が、約0.05重量%〜約5.0重量%の範囲内の量で前記水溶液中に存在する、請求の範囲第2項に記載の方法。

14. 前記光開始剤が、約0.1重量%〜約0.5重量%

の範囲内の量で存在する、請求の範囲第15項に記載の方法。

15. 感光性重合体状組成物から製作されたレリーフ印刷版から表面粘着性を除去する方法において、

前記版を、水分散性重合可能エチレン系不飽和単量体および光開始剤を含む水溶液に浸漬し、次いで

前記版を前記水溶液に浸漬している間に、化学線に暴露する

ことを特徴とする、感光性重合体状組成物から製作されたレリーフ印刷版から粘着性を除去する方法。

16. 前記水溶液が、アミンをも含む、請求の範囲第15項に記載の方法。

17. 前記水溶液が、界面活性剤をも含む、請求の範囲第15項に記載の方法。

18. 前記水分散性重合可能エチレン系不飽和単量体が、アクリル酸およびメタクリル酸およびこれらの塩、アミドおよびエステルからなる群から選ばれた少なくとも1種の構成員を含む、請求の範囲第15項に記載の方法。

19. 前記単量体が、アクリル酸である、請求の範囲第18項に記載の方法。

20. 前記光開始剤が、2-フェニル-2, 2-ジメトキシ-アセトフェノン、2-フェニル-2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチ

およびこれらの塩、アミドおよびエステルからなる群から選ばれた少なくとも1種の構成員を、前記組成物の全重量当たり、約1重量%〜約15重量%含む、請求の範囲第24項に記載の水性組成物。

26. 前記単量体が、アクリル酸である、請求の範囲第25項に記載の組成物。

27. 前記光開始剤が、2-フェニル-2, 2-ジメトキシ-アセトフェノン、2-フェニル-2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-デシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-エチルアントラキノン、フェナントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1, 2-ベンズ-アントラキノン、 $\alpha$ -メチロールベンゾインおよび塩化(4-ベンゾイルベンジル)トリメチル-アンモニウムからなる群から選ばれた、請求の範囲第24項に記載の水性組成物。

28. 前記光開始剤が、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンである、請求の範囲第27項に記載の水性組成物。

29. 界面活性剤をも含む、請求の範囲第24項に記載の水性組成物。

ル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-デシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-エチルアントラキノン、フェナントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1, 2-ベンズ-アントラキノン、 $\alpha$ -メチロールベンゾインおよび塩化(4-ベンゾイルベンジル)トリメチル-アンモニウムからなる群から選ばれた、請求の範囲第15項に記載の方法。

21. 前記光開始剤が2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンである、請求の範囲第20項に記載の方法。

22. 前記水溶液が、アクリル酸約2重量%〜約5重量%および2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン約0.1重量%〜約0.5重量%を含む、請求の範囲第15項に記載の方法。

23. 表面粘着性がなく、しかも請求の範囲第15項の方法によつて製造されたレリーフ印刷版。

24. 硬化放射線感受性重合可能樹脂の表面を不粘着性とするに適した水性組成物に浸漬している間に硬化放射線感受性重合可能樹脂を化学線に暴露することによつて硬化放射線感受性重合可能樹脂の表面を不粘着にするに適した水性組成物において、水分散性重合可能エチレン系不飽和単量体および光開始剤の光増感量を含むことを特徴とする水性組成物。

25. 前記単量体が、アクリル酸およびメタクリル酸

## 明 細 書

### 硬化、放射線感受性重合可能樹脂の後処理

#### 発明の背景

##### 1. 発明の分野

本発明は、重合体状組成物の改良された表面処理方法に関し、さらに詳しくは、放射線感受性重合可能樹脂から製作された物品から表面粘着性を除く方法およびこのように製造された処理物品に関する。

##### 2. 先行技術の説明

化学線または熱放射線に暴露することによつて重合および硬化された樹脂組成物は、硬化後においても反応成分の不完全反応による粘着性または表面粘着性を示すことが多いことは当業界において十分認められている。このことは、放射線感受性重合可能樹脂の表面の1部分を適切な放射線に選択的暴露(すなわちネガ透明面を経て)に次いで未重合樹脂の溶媒エッチングによつてレリーフ像を形成することによつて製造されたレリーフ印刷版について特に当てはまる。未反応樹脂を溶媒エッチングによつて除去する、得られた表面の1部は特に粘着性を示しやすい。

前記のような物品によつて示される表面粘着性は、物品が、問題の物品の有効な使用を妨げることのあるレリーフ印刷版の場合のダスト、特に紙ダストを拾い

上げる傾向から生じる問題を起す。さらに、物品は、どのような著しい時間、重ねて貯蔵した場合に互に接着する傾向がある。

表面粘着性の問題を克服する種々の手段は記載されている。すなわち、ゴムラテックスまたは他のこのような材料の薄い被覆を粘着性を示す表面に設けることが提案されている。このような被覆には、特に処理物品がレリーフ印刷版である場合に、長時間の使用後、その有効性を失いやすいような欠点がある。さらに、このような被覆は、被覆前に表面に発現したどのようなレリーフ像の鮮鋭度をも不明瞭にする傾向がある。

米国特許第4,234,676号明細書(Heinら)には、光重合可能樹脂組成物にポリチオールを含有することによつて前記組成物から誘導されたレリーフ印刷版上の表面粘着性の減少方法が記載されている。

米国特許第4,400,460号明細書(Fickesら)には、レリーフ印刷版を化学線源に後暴露し、および版を臭素源を含有する水溶液と接触させる何れかの順序の工程によつて感光性重合体から誘導されたレリーフ印刷版の後処理が記載されている。米国特許第4,451,553号明細書(Fickesら)には、版を第1の水溶液が臭素またはヨウ素源を含有し、第2の水溶液が塩素源を含有する2種の逐次水溶液の作用に暴露する密接に関連ある後処理が記載されている。

米国特許第4,415,654号明細書(Pohl)には、

感光性樹脂組成物から製作されたレリーフ印刷版上の表面粘着を除去または満足に減少する方法を提供し、かつ印刷プロセスにおいて使用される印刷インキ、溶媒などに暴露する故の表面粘着または劣化を何ら再発せずに多数の逐次刷りを行うに利用できるレリーフ印刷版を提供することである。

#### 発明の要約

本発明は、硬化放射線感受性重合可能樹脂組成物の表面から粘着性を除去する方法において、前記組成物を水分散可能エチレン系不飽和単量体および任意に光開始剤を含有する水溶液に浸漬し、次いで前記溶液に浸漬されている間に前記樹脂組成物を化学線に暴露することを特徴とする、硬化放射線感受性重合可能樹脂組成物の表面から粘着性を除去する方法を含む。

また、本発明は、放射線感受性重合可能樹脂組成物から製作され、表面粘着性の実質的にない物品を含む。

#### 発明の詳細な説明

本発明の方法を利用して、既知の放射線感受性重合可能樹脂組成物の何れから製作された物品の表面から粘着性を減少するかまたは除去できる。後者の組成物は、一般に、その組成物中に基本成分として、重合可能エチレン系不飽和単量体および放射線感受性開始剤を含む。これらの組成物は、適切な成型または組成物の適切な基体への適用後に、開始剤を活性化し、それ

十分なカルボン酸(例えば酢酸)をも含有する過硫酸塩(例えばナトリウム)の希水溶液に、硬化版を浸漬して $\mu$ 約1.5~2.5を与え、次いで浸漬した版を化学線に暴露することによる感光性重合体から誘導されたレリーフ印刷版の後処理が記載されている。

米国特許第4,202,696号明細書(高橋ら)には、遊離基重合樹脂組成物の表面に有機ケトンを含浸し、次いで含浸された表面を化学線の作用に暴露することによつて遊離基重合樹脂組成物の表面から粘着性を除去する方法が開示されている。感光性樹脂組成物から誘導されたレリーフ印刷版を処理するに用いる場合、この操作は版の望ましくない膨潤を起すことが分かった。

本発明者は、放射線感受性重合体状組成物から製造されたレリーフ印刷版および関連物品上の表面粘着性は、以下に詳述される簡単かつ有効な後処理によつて除去できるかまたは許容できる水準に減少できることを今や見いだした。

従つて、本発明の目的は、放射線感受性重合可能樹脂組成物から製作された物品によつて示される表面粘着性を除くかまたは満足に減少する有効かつ経済的に有利な方法を提供することである。本発明の他の目的は、このような重合可能樹脂組成物から製作され、実質的に粘着性のない表面を有する物品を提供することである。本発明のさらにこれ以上の特別の目的は、感

によつて単量体の重合を開始する放射線に暴露することによつて仕上重合体状態に硬化される。使用される放射線は、開始剤の性質によつて熱放射または化学線であり得る。放射線感受性組成物は、用いて印刷版のようなレリーフ表面を有する物品を生成する場合、問題の表面の放射線への暴露は、表面に再生される像のネガ透明面を通して行われる。このことによつて放射線が透過した部分の単量体の重合が起こるが放射線が透過しなかつた部分は未重合になる。後続の操作においては、表面の未暴露部分の材料は要すればブラシがけなどの技術によつて助けられて適切な溶媒を用いたエッチングによつて除去され、それによつて放射線が透過した部分に重合された材料のレリーフ像を残す。

熱重合可能および光重合可能樹脂組成物の両者は、当業界において既知である。後者は、特にレリーフ印刷版などの製造において一層普通に使用される。本発明の方法は、組成物の何れかの型から得られる生成物の表面処理に適用できると理解されるが、この方法は、光重合可能樹脂組成物から製造された物品を参照して、以下に一層詳しく説明される。

前記のように、放射線感受性重合可能組成物は、一般に結合剤樹脂、重合可能エチレン系不飽和単量体および放射線感受性開始剤を含む。普通に使用される結合剤樹脂としては、ポリウレタン、不飽和ポリエステル、不飽和ポリアミド、ポリアクリレート樹脂、ポリ

メタクリレート樹脂およびエチレン系不飽和単量体と共重合体を形成できる基を含有する同様の樹脂がある。

前記組成物において使用される重合可能エチレン系不飽和単量体は、当業界において既知の種々のものの何れかであり得る。例えば米国特許第2,760,863号および第2,948,611号明細書および前記の米国特許第4,202,696号および第4,415,654号明細書を参照されたい。このような単量体の例示的例は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、グリセリンなどの1価アルコールおよび多価アルコールのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルである。

前記組成物において用いられる放射線感受性開始剤の例示的例は、ベンゾイン、シアセチル、ベンゾインメチルエーテル、 $\alpha$ -メチルベンゾイン、 $\alpha$ -フェニルベンゾイン、ベンゾフェノン、2,2-ジメトキシ-アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ミヒラケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、塩化(4-ベンジルペンゼン)トリメチルアンモニウムなどの光開始剤(すなわち化学線によつて活性化される開始剤)である。

的グラフトおよび単量体の単独重合であると考えられる。しかしながら、この理論は、説明のためにのみ与えられたと理解され、しかも本発明の範囲を何ら限定するとは解釈されない。

本発明によつて用いられる水分散可能、重合可能エチレン系不飽和単量体は、当業界において既知のものの何れかであり得る。「水分散可能」の用語は、本明細書および請求の範囲を通じて用いられ、濃度少なくとも15重量%において水溶性または水混和性の単量体を意味する。望むならば、本発明の方法において用いられる水溶液は、水に対して比較的低い溶解性または混和性を有する単量体の可溶化または分散を助長するメタノール、エタノール、アセトン、ジオキサン、ジメチルホルムアミドなどの水混和性溶媒の微量(すなわち約3容量%まで)を含有し得る。

本発明の方法において単独または2種またはそれ以上の混合物で使用できる重合可能エチレン系不飽和単量体の例示的例は、エチレン系不飽和脂肪族モノおよびポリカルボン酸およびこれらの塩、アミドおよびエステルのようなこれらの誘導体である。前記酸の代表は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などである。本発明の方法において使用される前記酸の塩は、アルカリ金属塩(すなわちカリウム塩、ナトリウム塩およびリチウム塩)、代表がメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ヘキシルアミン

当業界において用いられる放射線感受性重合可能樹脂組成物は、また熱安定剤、充てん剤、可塑剤、顔料、酸化防止剤などの任意の添加剤を含むことが多い。

前記のように、放射線感受性重合可能樹脂組成物は、仕上品の所望の形状に成形または注型された後に適切な放射線に暴露することによつて硬化される。レリーフ印刷版の場合のように、仕上品がレリーフ面を有する場合、放射線への暴露は、再生される像のネガ透明画を通して起こり、次いで前記のように、未重合材料が溶媒エッチングされる。光重合可能樹脂組成物中のポリウレタン結合剤を用いる印刷版の代表的製造方法は、開示が本明細書に参照されている米国特許第3,951,657号明細書第5欄第3行〜第6欄第66行に記載されている。

本発明の方法を実施するにおいて、表面粘着性を制御するために処理される硬化され、重合された樹脂組成物を、(a)少なくとも1種の水分散可能、重合可能エチレン系不飽和単量体および任意に好ましくは、(b)光開始剤を含む、水溶液(トレイのような適切な容器に含有された)に浸漬される。水溶液に浸漬されている間に樹脂組成物を、次に表面粘着性を除くに十分な時間、化学線に暴露する。任意のある場合に必要の後者の時間は、試行錯誤の方法によつて容易に決定できる。

照射工程の間にかかるプロセスは、処理される樹脂組成物中の未硬化重合体への重合可能単量体の光化学

などであるモノアルキルアミン、ベンジル、フェネチルアミンなどのアラキルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、プロパノールアミンなどのアルカノールアミン、およびピリジン、キノリン、ピロリジン、ピペラジン、モルホリンなどの複素環式アミンとの塩であるアンモニウム塩およびアミン塩を含む。

本発明の方法において使用される前記酸のエステルは、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、グリセリンなどの1価アルコールおよび多価アルコールをもつて形成されたエステルを含む。

不飽和単量体は、約1重量%〜約15重量%の範囲内、好ましくは約2重量%〜約5重量%の範囲内の量で本発明の方法において用いられる水溶液において有利に用いられる。任意の所定の系において用いられる単量体の最も適切な濃度は、開始剤の選択および同様の要因によつて変わり得る。

本発明の方法において用いられる重合可能、エチレン系不飽和単量体の好ましい群は、アクリル酸およびメタクリル酸、その塩、そのアミドおよびその1価アルコールおよび多価アルコールとのエステルを包含す

る。この好ましい群の構成員の例示的例は、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジプロピレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、およびアクリル酸およびメタクリル酸のナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩である。2種またはそれ以上のこのような単量体の混合物は、望むならば使用できる。

本発明の方法において使用される光開始剤は、当業界において常用されるものの何れかであり得る。このような光開始剤の代表的リストは当業界において用いられる代表的放射線感受性重合可能樹脂の組成物の記載において前記に示された。本発明の方法において用いられる光開始剤の好ましい群は、2-フェニル-2,2-ジメトキシ-アセトフェノン、2-フェニル-2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メトキシプロパン-1-オン、2-エチルアントラキノン、フェナントラキノン、2-tert-ブチルアントラ

キノン、1,2-ベンズ-アントラキノン、 $\alpha$ -メチロールベンゾインおよび塩化(4-ベンザイルベンジル)トリメチル-アンモニウムを含む。特に好ましい光開始剤は、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンである。

光開始剤は、本発明において、約0.05重量%〜約5.0重量%の範囲内好ましくは約0.1重量%〜約0.5重量%の範囲内の量で用いられる水溶液に存在するのが有利である。任意のある場合に用いられる光開始剤の最も適切な濃度は組み合わせて用いられる重合可能単量体の性質によつて変わる。これらの成分の任意のある組み合わせをもつて用いられる光開始剤および重合可能単量体の最も有利な濃度は、試行錯誤の方法によつて容易に決定できる。

樹脂組成物が、方法の照射工程の間に浸漬される水溶液は、任意の成分として、処理される表面の十分なぬれを促進する界面活性剤をも含有し得る。界面活性剤が、また溶液に存在する重合可能単量体と相容性で、さえあれば、当業界において湿潤剤としての使用に既知の界面活性剤の何れかを使用できる。界面活性剤の例示的例は、線状アルキルベンゼンスルホネート、アルコールエーテルサルフェート、アルコールエトキシレート、アルコールサルフェート、 $\alpha$ -オレフィンスルホネート、アルキルフェノールエトキシレート、リグノスルホネート、石油スルホネート、アセチレン系

アルコールおよびジオール、フルオロカーボン、ホスフェートエステル、第四アルキルアミンおよびシリコンである。使用する場合、界面活性剤は、約0.01重量%〜約0.3重量%の程度の量で存在するのが有利である。

また、照射プロセスが進む速度は約0.1重量%〜約1.0重量%の範囲内の量の第三アミンを水溶液に含有することによつて、多くの場合加速できることも分かった。この結合を生ずるアミンの例示的例は、N-メチルジブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-エチルジイソプロピルアミン、トリエタノールアミンなどである。

本発明の方法の照射工程の実施において、任意の適切な放射線源を使用できる。このような源としては、炭素アーク、水銀蒸気灯、蛍光灯、アルゴングローランプ、写真投光灯、タンダステンランプ、キセノンランプ、パルスキセノンランプなどがある。好ましくは、放射線源は、約300nm〜約400nmの範囲内の波長の光を発生するものである。

本発明の方法において処理される浸漬された印刷版または他の物品の表面に達するために、放射線が通過するのに必要な水性液体の深さは重要でない。当業者に明らかなように、問題の液体の深さは、放射線源からの不必要なエネルギー散逸を避け、しかも浴中の単量体の単独重合を最小にするために過大であつてはなら

ない。一般に、処理される表面が放射線源から離れている距離は、約0.1インチ〜3.0インチの範囲内に存在しなければならない。任意のある場合に用いられる最も適切な深さは、試行錯誤の方法によつて容易に決定できる。本発明の方法の別のしかもそれ程好ましくない実施態様において、処理される物品は、照射中に水溶液中に浸漬されないが、処理される表面を水溶液をもつて噴霧するかまたは湿潤され、次いで照射される。

表面粘着性除去の所望の結果を得るために放射線暴露を継続する時間は、処理される特別の物品および使用する重合可能単量体および光開始剤の性質および濃度を初め多数の要因によつて明らかに変わる。すなわち、1分の短時間および10分の長時間が満足であることが分かった。任意のある場合に使用される最も適切な暴露時間は、試行錯誤の方法によつて決定できる。

表面粘着性の存在または不存在は、問題の表面を指先に接触させることによつて容易に決定でき、しかも当業者は、半定量的に(例えば表面を、1が不粘着性であり、かつ5が非常に粘着性である1〜5のスケールで評価することによつて)存在する粘着性の量を容易に分類できる。この指先試験は、下記に示す特別の例において用いられた。望むならば、米国特許第4,400,460号明細書第14欄、第55行〜第64

行に記載のトイレットティッシュ試験のような一層客観的試験を応用できる。しかしながら、指先試験は、本発明の方法を用いて、所定の試験片からの表面粘着性の除去に必要な暴露時間を決定する場合粘着性の欠如を決定するに十分に適している。

硬化放射線感受性重合可能樹脂の表面の照射が、前記のように完了した場合に、得られた生成物を水溶液溶から取り出し次いで任意の適切な方式で、任意に水または他の適切な液体をもつて洗浄した後に乾燥する。本発明の方法は、どのような意味でも樹脂の望ましい性質に影響しないことが分かる。これは、生成物の有用性に関する限り、どのようなゆがみ、膨潤または所望の構造強さ性質の劣化などが重大な結果を生じるレリーフ印刷版の場合に特に重要である。

本発明により処理されたレリーフ印刷版は、何千回の印刷の使用を通じてその不粘着性を保つことが分かった。さらに処理された版は、この版がこのような使用中にさらされる印刷インキ、溶媒などの作用による劣化の徴候を何ら示さない。

下記の例は、本発明を行いかつ使用する様式および方法を記載し、しかも本発明者によつて企図された本発明の最良の実施態様を示すが、限定するとは解釈されない。

#### 例 1

ウレタンオリゴマをベースとするプレポリマーを下

注ぎ、次いで厚さ4ミルのポリエステルフィルムをもつて被覆した。最初の暴露(90秒)は、ポリエステルフィルム上に位置したランプの列を用いて行つた。これによつて、感光性重合体の約50ミルを硬化することによつてレリーフ印刷版パツクグラウンドが形成された。第2暴露(180秒)は、ランプの下方向列を用いて、透明面を通して行つた。この暴露によつて、レリーフ像が形成された。

ポリプロピレンシートを取り除き、次いで感光性重合体配合物の未暴露部分をアルキルフェノールエトキシレート界面活性剤を含有する水をもつて洗い落した。版は非常に粘着性であり、上記指先試験によつて粘着性水準5であつた。

#### 例 2

例1によつて製造した感光性重合体版を、アクリル酸10重量%および2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン0.5重量%の水溶液を含有するトレイ中で深さ2インチに十分浸漬した。この溶液に浸漬している間、環境温度(約20℃)において、液面上距離1.5インチにおいて紫外光の列下に10分暴露した。版を溶から取り除いて、乾燥し、次いで検査した。版は粘着性がなく、指先法によつて求めて粘着性水準1であつた。

#### 例 3 ~ 例 6

例2と同様の方式で、例1によつて製造された現像

記のように製造した。平均分子量4,000を有するポリエーテルジオール〔ボラノール(Voranol) 2140 : ダウ・ケミカル・カンパニー〕472.9gを、ジブチル錫ジラウレート0.06gの存在下にトルエン/イソシアナート35.8gと窒素雰囲気下に65℃において1.5時間反応させた。窒素雰囲気を乾燥空気流に変換し、次いでアクリル酸ヒドロキシエチル20.5gおよびヒドロキノン1.08gを、75℃において1.0時間にわたつて加えて、25℃において、466スピンドルを用い2.5rpmにおいてプルックフィールド粘度78,000cpsを有するプレポリマーを得た。数平均分子量は19,300であつた。

前記プレポリマー200gに、メタクリル酸ヒドロキシエチル40g、アクリル酸n-ブチル30g、アクリルアミド5gおよびベンザインエチルエーテル40gを加えた。この混合物を室温において30分攪拌した。プルックフィールド粘度は、25℃において、463スピンドルを用い、2.5rpmにおいて8000cpsであつた。

この組成物から製造された感光性重合体レリーフ印刷版を、40ワット紫外光の2列を用いて暴露した。透明面を有する像を、厚さ1ミルのポリプロピレンフィルムをもつて被覆し、次いで透明ガラス板上に載置した。前記感光性重合体配合物を、ポリプロピレンフィルム(最終厚さは約100ミルであつた)上に

された印刷版を種々の溶液に浸漬し、次いで化学線に暴露した。溶液の組成、暴露時間などおよび結果を第1表に示す。

第1表

例	添加剤 (水中10重量%)	光増感剤 (0.6重量%)	後暴露 時間(分)	粘着性 水準
3	アクリル酸	2-ヒドロキシ- 2-メチル-1- フェニル-プロパ ン-1-オン	10	1
4	なし	2-ヒドロキシ- 2-メチル-1- フェニル-プロパ ン-1-オン	10	5
5	アクリル酸	なし	10	3
6	アクリル酸	2-ヒドロキシ- 2-メチル-1- フェニル-プロパ ン-1-オン	0	5

#### 比較例 7 ~ 9

例1に記載されたように製造された現像された印刷版を先行技術に用いられたものの代表である無機粘着防止溶液に浸漬し、次いで例2によつて処理した。結果を第2表に示す。

第2表

例	添加剤 (水中10重量%)	光増感剤	後暴露 時間(分)	粘着性 <sup>*</sup> 水準
7	重硫酸ナトリウム	なし	10	5
8	過硫酸ナトリウム	なし	10	5
9	臭素酸カリウム/ 臭化カリウム/塩酸	なし	10	5

\* 指先試験

## 例10~14

例1によつて製造された感光性重合体版を、アクリル酸、光増感剤および暴露時間の範囲を用いて、例2の粘着防止プロセスに供した。結果を第3表に示す。

第3表

例	アクリル酸 <sup>1</sup> (重量%)	光増感剤 <sup>2</sup> (重量%)	光源からの距離 (インチ)	後暴露 時間(分)	粘着性 <sup>3</sup> 水準
10	10	0.6	1.5	5	1
11	10	0.6	3	10	1
12	5	0.6	1.5	10	1
13	20	0.6	1.5	5	1
14	10	0.6	1.5	10	1

1 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン

2 光源から版面までの距離

3 指先試験

\*\* C = 相容性 - 水溶性または混和性。

I = 不相容性 - 水不溶性または不混和性。

- 2: 1 - (4-ドデシルフェニル) - 2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン: イー・エム・ケミカルズ (E.M. Chemicals)
- 3: 2, 2-ジエトキシアセトフェノン
- 4: 2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン: アップジョン
- 5: 2 - (n-ブトキシ)エチル-4-ジメチルアミノペンゾエート: アセト・ケミカル・カンパニー・インコーポレーテッド (Aceto Chemical Co. Inc.)
- 6: アクリル系ケトンからなる光開始剤組み合わせ: イー・エム・ケミカルズ
- 7: 2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン: テパーガイヤー・コーポレーション
- 8: 1-フェニル-1, 2-プロパンジオン - e - (o-エトキシ-カルボニル)オキシム: アセト・ケミカル・カンパニー・インコーポレーテッド
- 9: メチルフェニルグリオキシレート: ストウファ・ケミカル・カンパニー (Stauffer Chemical Co.)
- 10: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン: テパーガイヤー・コーポレーション

## 例15~29

例1によつて製造された現像された印刷版を、種々の有機光増感剤を含有するアクリル酸水溶液に浸漬し、次いで例2によつて処理した。結果を第4表に示す。

第4表

例	* 光増感剤	相容性**	粘着性水準 (指先試験)
15	なし	-	5
16	2-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン-1-オン	C	1
17	ベンゾフェノン	I	4
18	ダラクル (Daracur) 953 <sup>2</sup>	I	4
19	DEAP <sup>3</sup>	C	1
20	ユビトン (Uvitone) 830 <sup>4</sup>	I	1
21	クアンタキュア (Quantacure) BEA <sup>5</sup>	C	5
22	ダラクル 1664 <sup>6</sup>	I	1
23	α-メチロールベンゾイン	I	1
24	イルガキュア (Irgacure) 651 <sup>7</sup>	I	1
25	クアンタキュア PDO <sup>8</sup>	I	1
26	バイキュア (Vicare) 55 <sup>9</sup>	I	5
27	イルガキュア 184 <sup>10</sup>	I	2
28	ダラキュア 2273 <sup>11</sup>	I	1
29	バイキュア 30 <sup>12</sup>	I	4

\* 水中アクリル酸 1 0.1 重量%、光増感剤 0.6 重量%を含有する溶液。

各溶液を化学鏡に 5 分暴露した。

11: ダラクル 2273: アクリル系ケトンおよび第三脂肪族アミンからなる光開始剤組み合わせ: イー・エム・ケミカルズ

12: イソプロピルベンゾインエーテル: ストウファ・ケミカル・カンパニー

## 例30~43

例1により製造された現像印刷版を、すべて2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン 0.6 重量%を含有した種々の溶液に浸漬し、次いで例2によつて処理した。結果を第5表に示す。

第5表

例	添加剤 (水中10重量%)	後暴露 <sup>1</sup> 時間(分)	粘着性 水準
30	アクリル酸	10	1
31	メタクリル酸ヒドロキシメチル (HEMA)	10	5 <sup>2</sup>
32	酢酸	10	4
33	シウ酸	10	5
34	イタコン酸	10	5
35	β-メルカプト-プロピオン酸	10	5
36	アジピン酸	10	5
37	チオグリセリン	10	4
38	N, N-ジメチルアクリルアミド	10	3
39	メタクリル酸	10	1
40	ポリエチレングリコール (600) ジメタクリレート	10	2



41	エトキシ化 (HEM-70) HEMA	10	3
42	アクリル酸ヒドロキシプロピル	10	3
43	メチルジエチルアミン	10	3

### 1 指先試驗。

2 グラフト重合より迅速に起こると考えられる  
単独重合。

### 例 4 4

例 1 によつて製造した感光性重合体版を、N-メチルジエタノールアミン 0.8 重量部を粘着防止溶液に加えた以外は、例 2 の粘着防止方法に供した。この版は、3 分の後暴露後に不粘着性であることが分かつた。

### 例 4 5

例 1 によつて製造した感光性重合体版を、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ・インコーポレーテッド (Air Products and Chemicals, Inc.) によつて販売されているサーホニル (Sulfonyl) SE\* として知られている界面活性剤 0.2 重量部を溶液に加えた以外は、例 2 の粘着防止プロセスに供した。乾燥した版は不粘着性であることが分かった。

\* アセチレン系ジオール

### 例 4 6

カルボキシ末端ブタジエン／アクリロニトリル共重合体、ビスフエノールAのジグリシジルエーテルおよびメタクリル酸グリシジルから感光性プレポリマーを製造した。数値28.44を有するカルボキシ末端ブタ

シェン／アクリロニトリル共重合体〔ビー・エフ・グ  
 ヲドリツチ販売のハイカー（Hycar）CTBN 1300×8〕  
 73.4.8 g（0.3725当量）、ビスフェノール A の  
 ジグリシジルエーテル〔チバークイヤー販売のアラル  
 ダイト（Araldite）6010〕46.3 g（0.24当量）  
 および N、N-ジメチルベンジルアミン触媒 1.70 g  
 を、攪拌機、温度計および気体入口管を備えた 1 ℓ 三  
 つ口フラスコに加えた。このフラスコを窒素雰囲気下  
 に 3 時間 100℃ に加熱した。この時点において酸価  
 は 9.4 であった。

窒素スパージを乾燥空気に切り換え、次いでメタクリル酸グリシジル 2.92 g (0.205 当量)、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 1.95 g およびフェノチアジン 0.039 g の溶液を、反応フラスコに加えた。酸価が約 2.7 に達するまで、反応を 100℃ に数時間保った。

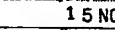

前記プレポリマー129gをメタクリル酸ラウリル60g、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート12gおよび2, 2-ジメトキシ-2-フェニルプロパン1.2gと室温において30分攪拌した。ブルックフィールド粘度は70°Fにおいて、No. 5スピンドルを用い2.5 rpmにおいて59,200 cps.であつた。

この組成物を用いて、例1の方法により、感光性重合体印刷版を製造した。この版の表面は非常に粘着性

であり、指先試験による粘着性水準は5であつた。

### 例 4 7

例46の感光性重合体版を例2の方法に供した。乾燥後、版は粘着性のないことが認められた。

INTERNATIONAL DOCUMENT SEARCH REPORT		National Application No. <b>PCT/US85/01862</b>																											
<b>1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>(If several classifications apply, indicate all.)</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification codes and IPC: <b>INT. CL.:</b> G03C 1/71, 1/72, 3/42, 1/74; G03F 7/16; B05D 3/06 <b>U.S. CL.:</b> 427/53.1, 54.3; 430/328																													
<b>2. FIELD SEARCHED</b> Minimum Documentation Searched * <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 30%;">Classification System</th> <th style="width: 70%;">Classification Symbols</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>U.S.</td> <td>427/35, 36, 43.1, 44, 53.1, 54.1 430/306, 307, 328, 331, 204/159.22, 159.23</td> </tr> </tbody> </table>			Classification System	Classification Symbols	U.S.	427/35, 36, 43.1, 44, 53.1, 54.1 430/306, 307, 328, 331, 204/159.22, 159.23																							
Classification System	Classification Symbols																												
U.S.	427/35, 36, 43.1, 44, 53.1, 54.1 430/306, 307, 328, 331, 204/159.22, 159.23																												
* Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *																													
<b>3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT **</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category *</th> <th style="width: 60%;">Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant paragraph(s) *</th> <th style="width: 30%;">Relevant to Claim No. 1?</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US, A. 2,875,047 PUBLISHED 24 FEBRUARY 1959 OSTER</td> <td>24-29</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US, A. 3,097,096 PUBLISHED 09 JULY 1963 OSTER</td> <td>24-29</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US, A. 3,279,919 PUBLISHED 18 OCTOBER 1966 LARIDON ET AL</td> <td>24-29</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US, A. 3,515,657 PUBLISHED 02 JUNE 1970 KAKANOKI ET AL</td> <td>24-29</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A. 3,669,664 PUBLISHED 13 JUNE 1972 ADAMS</td> <td></td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A. 3,723,120 PUBLISHED 27 MARCH 1973 RUKHIEL</td> <td></td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A. 4,202,696 PUBLISHED 13 MAY 1980 TAKAHASHI ET AL</td> <td></td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A. 4,396,284 PUBLISHED 02 AUGUST 1983 PROKSON ET AL</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant paragraph(s) *	Relevant to Claim No. 1?	X	US, A. 2,875,047 PUBLISHED 24 FEBRUARY 1959 OSTER	24-29	X	US, A. 3,097,096 PUBLISHED 09 JULY 1963 OSTER	24-29	X	US, A. 3,279,919 PUBLISHED 18 OCTOBER 1966 LARIDON ET AL	24-29	X	US, A. 3,515,657 PUBLISHED 02 JUNE 1970 KAKANOKI ET AL	24-29	A	US, A. 3,669,664 PUBLISHED 13 JUNE 1972 ADAMS		A	US, A. 3,723,120 PUBLISHED 27 MARCH 1973 RUKHIEL		A	US, A. 4,202,696 PUBLISHED 13 MAY 1980 TAKAHASHI ET AL		A	US, A. 4,396,284 PUBLISHED 02 AUGUST 1983 PROKSON ET AL	
Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant paragraph(s) *	Relevant to Claim No. 1?																											
X	US, A. 2,875,047 PUBLISHED 24 FEBRUARY 1959 OSTER	24-29																											
X	US, A. 3,097,096 PUBLISHED 09 JULY 1963 OSTER	24-29																											
X	US, A. 3,279,919 PUBLISHED 18 OCTOBER 1966 LARIDON ET AL	24-29																											
X	US, A. 3,515,657 PUBLISHED 02 JUNE 1970 KAKANOKI ET AL	24-29																											
A	US, A. 3,669,664 PUBLISHED 13 JUNE 1972 ADAMS																												
A	US, A. 3,723,120 PUBLISHED 27 MARCH 1973 RUKHIEL																												
A	US, A. 4,202,696 PUBLISHED 13 MAY 1980 TAKAHASHI ET AL																												
A	US, A. 4,396,284 PUBLISHED 02 AUGUST 1983 PROKSON ET AL																												
* Briefed categories of cited documents: (1) "A" Documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "X" Earlier documents but published on or after the international filing date "Y" Documents which may throw doubts on priority claims, or which are cited to establish the publication date of another document or under special reasons (as specified) "O" Documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" Document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" Later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but which nevertheless the applicant or inventor considers to be relevant																													
** Categories of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to be inventive over: "A" requirement of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document(s) is compared with one or more other such document(s) and/or publications having substance in a person skilled in the art. "B" Document number of the same patent family																													
<b>IV. CERTIFICATION</b> Date of the Actual Completion of the International Search * <div style="text-align: center;"> <b>31 OCTOBER 1985</b>            International Searching Authority:  </div> Date of Mailing of the International Search Report * <div style="text-align: center;"> <b>15 NOV 1985</b>            Signature of Authorized Officer **   NEWSOME         </div>																													
TSA/US																													